

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-109855
(43)Date of publication of application : 11.04.2003

(51)Int.Cl. H01G 9/035

(21)Application number : 2001-304350 (71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP
(22)Date of filing : 28.09.2001 (72)Inventor : OZAWA TADASHI
NAKAAKI HIROKO
ITO HISATOMI

(54) ELECTROLYTE FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte for an electrolytic capacitor which has a low specific resistance characteristic and a high sparking voltage.

SOLUTION: The electrolyte for an electrolytic capacitor uses water as a main solvent, formic acid or its salt, and adipic acid or its salt as a solute with aminopolycarboxylic being added. A molar ratio of content of adipic acid or its salt and formic acid or its salt is set at 1:0.5 to 1:2.5, therefore it is possible to reduce specific resistance while maintaining a high sparking voltage which adipic acid has, and to provide a sparking voltage of 70-200 V and low specific resistance of 10-20 mΩ.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-109855

(P2003-109855A)

(43)公開日 平成15年4月11日 (2003.4.11)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 G 9/035

識別記号

F I
H 01 G 9/02

テーマコード(参考)

311

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-304350(P2001-304350)

(22)出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(71)出願人 000228578
日本ケミコン株式会社
東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72)発明者 小澤 正
東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
日本ケミコン株式会社内

(72)発明者 仲秋 博子
東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
日本ケミコン株式会社内

(72)発明者 伊藤 久富
東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
日本ケミコン株式会社内

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ用電解液

(57)【要約】

【課題】 低比抵抗特性を有し、かつ火花電圧の高い電解コンデンサ用電解液を提供する。

【解決手段】 本発明においては、水を主成分とする溶媒と溶質としてギ酸またはその塩とアジピン酸またはその塩を用い、アミノポリカルボン酸を添加した電解コンデンサ用電解液であって、アジピン酸またはその塩とギ酸またはその塩の含有量のモル比を1:0.5~1:2.5としているので、アジピン酸の有する高火花電圧を維持したまま、比抵抗を低減することができ、70~200Vの火花電圧と、10~20mΩの低比抵抗特性を有する電解コンデンサ用電解液を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水を主成分とする溶媒と溶質としてギ酸またはその塩とアジピン酸またはその塩を用い、アミノポリカルボン酸を添加した電解コンデンサ用電解液であつて、アジピン酸またはその塩とギ酸またはその塩の含有量のモル比が1:0.5~1:3.0である電解コンデンサ用電解液。

【請求項2】 水の含有率が溶媒全体の20~80wt%である請求項1記載の電解コンデンサ用電解液。

【請求項3】 ギ酸またはその塩の含有率が電解液全体の5~14wt%である請求項1記載の電解コンデンサ用電解液。

【請求項4】 アジピン酸またはその塩の含有率が電解液全体の4~13wt%である請求項1記載の電解コンデンサ用電解液。

【請求項5】 アミノポリカルボン酸の含有率が電解液全体の0.5~2.5wt%である請求項1記載の電解コンデンサ用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は電解コンデンサ用電解液、特に低比抵抗、高火花電圧を有する電解コンデンサ用電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】アルミ電解コンデンサは一般的には以下の構成を取っている。すなわち、帯状に形成された高純度のアルミニウム箔を化学的あるいは電気化学的にエッチングを行って拡面処理するとともに、拡面処理したアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中に化成処理することによりアルミニウム箔の表面に酸化皮膜層を形成させた陽極箔と、同じく高純度のアルミニウム箔を拡面処理した陰極箔をセパレータをして巻回してコンデンサ素子が形成される。そしてこのコンデンサ素子には駆動用の電解液が含浸され、金属製の有底筒状の外装ケースに収納される。さらに外装ケースの開口端部は弾性ゴムよりなる封口体が収納され、さらに外装ケースの開口端部を絞り加工により封口を行い、アルミ電解コンデンサを構成する。

【0003】そして、小型、低圧用のアルミ電解コンデンサの、コンデンサ素子に含浸される電解液としては、従来より、エチレングリコールを主溶媒とし、アジピン酸、安息香酸などのアンモニウム塩を溶質とするもの、または、 γ -ブチロラクトンを主溶媒とし、フタル酸、マレイイン酸などの四級化環状アミジニウム塩を溶質とするもの等が知られている。

【0004】このようなアルミ電解コンデンサの用途として、スイッチング電源の入力回路がある。この入力回路に入力する電圧は8V、24Vといった電圧であり、これに対応して電解コンデンサの定格電圧は16V、50Vが要求される。このような要求に対応するには、電

解液の火花電圧（コンデンサ素子を電解液に浸漬して電圧印加した際にショートが発生する電圧）が70~150Vが必要である。また、このような用途においては、低インピーダンス特性が要求されるが、電子機器の小型化が進むにつれて、アルミ電解コンデンサへのこの要求がさらに高いものとなってきている。このような低インピーダンス品に対応できる比抵抗の低い電解液としては、四級化環状アミジニウム塩を用いたものがあるが、比抵抗は80Ωcm程度であり、この要求に対応するには十分でない。そこで、水を多量に含有させた溶媒を用い溶質としてアジピン酸を用い20~30mΩにまで低減した電解液がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、さらなる低インピーダンス化の要求があり、この要求には前記の電解液では対応することができない。そこで、さらに電解液の比抵抗を低減できる電解質であるギ酸を用いる試みがある。しかしながら、ギ酸を用いるとギ酸の電極溶解作用によって電解液の火花電圧が40V程度と著しく低下し、前記の定格電圧に対応することができないという問題点があった。

【0006】そこで、本発明は低比抵抗特性を有し、かつ、火花電圧の高い電解コンデンサ用電解液を提供することをその目的とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の電解液は水を主成分とする溶媒を用い、溶質としてはギ酸またはその塩とアジピン酸またはその塩を用い、アジピン酸またはその塩とギ酸またはその塩の含有量のモル比を1:0.5~1:3.0、好ましくは1:1~1:2とし、アミノポリカルボン酸を添加したものである。この構成によって、低比抵抗、高火花電圧を有する電解コンデンサ用電解液を得ることができる。ギ酸またはその塩とアジピン酸またはその塩の含有量のモル比がこの範囲未満では比抵抗が上昇し、この範囲を越えると火花電圧が低下する。

【0008】水の含有率は溶媒中、20~80wt%であり、好ましくは、45~65wt%である。この範囲未満では比抵抗が上昇し、この範囲を越えると溶質の溶解性が低下する。また、副溶媒として、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、ヘキサンノール、シクロヘキサンノール、シクロペニタノール、ベンジルアルコール、等）、多価アルコール及びオキシアルコール化合物類（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1,3-ブタンジオール、メトキシプロピレングリコール等）などがあげられる。非プロトン性溶媒としては、アミド系（N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホ

ルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等)、ラクトン類、環状アミド類、カーボネート類(γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、ニトリル類(アセトニトリル)オキシド類(ジメチルスルホキシド等)などが代表としてあげられる。

【0009】ギ酸およびアジピン酸の塩としては、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩、またはアミン塩を用いることができる。第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム(テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム等)が挙げられる。また、アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等)、二級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等)、三級アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1, 8-ジエチルビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7、トリエタノールアミン等)があげられる。なかでも、アンモニウム塩が好ましい。

【0010】そして、ギ酸またはその塩の含有率は電解液中、5~14wt%であり、好ましくは、6~12wt%、さらに好ましくは6~9wt%である。この範囲未満では比抵抗が上昇し、この範囲を越えると火花電圧が低下する。

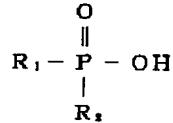
【0011】また、アジピン酸またはその塩の含有率は電解液中、4~13wt%であり、好ましくは、5~12wt%である。この範囲未満では、比抵抗が上昇し、この範囲を越えると、火花電圧が低下する。

【0012】アミノポリカルボン酸は、分子内にアミノ基とカルボキシル基を複数有する化合物であって、アルミニウムと錯体を形成する。このアミノポリカルボン酸としては、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、及びこれらの塩が挙げられる。これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を用いることができる。これらのうちで好ましいのは、DTPA、GEDTA、TTHAまたはこれらの塩である。また、アルミニウムと錯体を形成するものとしてクエン酸等が知られているが、アミノポリカルボン酸以外では本発明の効果は得られない。

【0013】そして、これらのアミノポリカルボン酸の添加量は、0.5~2.5wt%、好ましくは、0.7~1.5wt%である。この範囲未満では火花電圧が低下し、さらに電極箔の水和劣化によって寿命特性が低下する。またこの範囲を越えると電極箔の溶解性が大きくなつて寿命試験の初期にガス発生によって電解コンデンサのフクレが発生する。

【0014】さらに、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物を添加することによって、寿命特性を向上することができる。このような化合物としては、一般式(化1)で示されるリン化合物又はこれらの塩もしくはこれらの縮合体又はこれらの縮合体の塩を挙げることができ、具体的には以下のものを挙げることができる。

【化1】



20 (式中、R₁、R₂は、-H、-OH、-R₃、-OR₄: R₃、R₄は、アルキル基、アリール基、フェニル基、エーテル基)

【0015】正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩である。正リン酸及びこの塩は、水溶液中で分解してリン酸イオンを生じる。また、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩は、水溶液中で分解して、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオンを生じ、その後に酸化してリン酸イオンとなる。

【0016】また、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等のリン酸化合物、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸化合物等が挙げられる。また、メチルホスフィン酸、ホスフィン酸ブチル等のホスフィン酸化合物が挙げられる。

【0017】さらに、以下のような、縮合リン酸又はこれらの塩をあげることができる。ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸等の環状の縮合リン酸、又はこのような鎖状、環状の縮合リン酸が結合したものである。そして、これらの縮合リン酸の塩として、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

【0018】これらも、水溶液中でリン酸イオンを生ずるか、もしくは、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオンを生じ、その後に酸化してリン酸イオンとなる、リン酸生成性化合物である。

【0019】なお、これらの中でも、容易にリン酸イオ

ンを生ずる正リン酸またはその塩、縮合リン酸、またはリン酸化合物が好ましい。さらに、添加量に対して、比較的速やかに、多くのリン酸イオンを生ずる正リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、またはその塩が好ましい。なお、これらの化合物以外でも、水溶液中でリン酸イオンを生ずる物質であれば、本発明の効果を得ることができる。

【0020】以上の水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物の添加量は、1.0～3.0wt%、好ましくは、1.5～2.5wt%である。この範囲未満では電極溶の水和劣化によって寿命特性が低下する。またこの範囲を越えると電極溶の溶解性が大きくなつて初期の漏れ電流が上昇する。

【0021】また、ニトロ化合物を添加することによって、電極溶と電解液の反応によるガス発生を抑制することができるので、寿命特性はさらに向上する。ニトロ化合物としては、ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン、ニトロベンジルアルコール、2-(ニトロフェノキシ)エタノール、ニトロアニソール、ニトロフェネトール、ニトロトルエン、ジニトロベンゼン等の芳香族ニトロ化合物を添加することができる。

【0022】また、電解コンデンサの安全性向上を目的として、電解液の耐電圧向上を図ることができると非イオン性界面活性剤、多価アルコールと酸化エチレン及び/または酸化プロピレンを付加重合して得られるポリオキシアルキレン多価アルコールエーテル化合物、ポリビニルアルコールを添加することもできる。

【0023】また、本発明の電解コンデンサ用電解液に、硼酸、多糖類(マンニット、ソルビット、ペニタエ)*

*リスリトールなど)、硼酸と多糖類との錯化合物、コロイダルシリカ等を添加することによって、さらに耐電圧の向上をはかることができる。

【0024】また、漏れ電流の低減の目的で、オキシカルボン酸化合物等を添加することができる。

【0025】以上の本発明の構成の電解コンデンサ用電解液は、10～20mΩの低比抵抗特性と、70～200Vの高火花電圧を有し、この電解コンデンサ用電解液を用いることによって、低インピーダンス特性を有し、

10 16～50Vの定格電圧を有する電解コンデンサを実現することができる。また、寿命特性も良好である。

【0026】また、本発明の電解液は水を主成分とした溶媒を用いているので、溶媒としてγ-ブチロラクトンを用いた従来の低インピーダンス電解コンデンサ用電解液より、封口ゴムを透過してのコンデンサ外部への透散が遅く、長寿命を得ることができる。さらに、高電圧使用などの規格外の使用によってコンデンサが故障した際にも、溶媒に水が多量に含有されているので発火が発生するなどの問題点がない。また、溶媒以外の成分は、ギ酸またはその塩、アジピン酸またはその塩、アミノポリカルボン酸、リン酸イオンを生成する化合物と電解液を構成する成分は安全性も高い。このように、耐環境性も良好である。

【0027】

【実施例】(実施例1) 本発明の電解コンデンサ用電解液の組成と比抵抗と火花電圧を(表1)に示す。組成は部で示した。

【0028】

【表1】

	水	EG	AAd	AFo	AAd:AFo (モル比)	DTPA	PNP	2AP	比抵抗 (mΩ)	火花電圧 (V)
実施例1	60	25	10.4	3.6	1:1	1	1	2	16.6	190
実施例2	60	25	8.6	6.0	1:2	1	1	2	14.0	180
実施例3	60	25	7.6	8.0	1:3	1	1	2	13.1	95
比較例1	60	25	14	-	1:0	1	1	2	22.0	183
比較例2	60	25	13.1	0.9	1:0.2	1	1	2	19.1	191
比較例3	60	25	10.4	3.6	1:1	-	1	2	16.8	48

(注) EG : エチレングリコール

AAd : アジピン酸アンモニウム

AFo : ギ酸アンモニウム

DTPA : ジエチレントリアミン五酢酸

PNP : p-ニトロフェノール

2AP : リン酸二水素アンモニウム

【0029】(表1)から分かるように、実施例1～3

の電解コンデンサ用電解液の比抵抗は13.1～16.

6mΩと低く、また火花電圧は95～190Vと高く、

アジピン酸のみを用いた比較例1に比べて、火花電圧を維持したまま、低比抵抗特性を実現している。さらに、アジピン酸アンモニウムとギ酸アンモニウムのモル比が1:1の実施例1、1:2の実施例2は、1:3の実施例3に比べて火花電圧は190V、180Vと高く、さらに比抵抗は14.0～16.6mΩと低比抵抗特性を維持している。

【0030】これに対して、アジピン酸アンモニウムとギ酸アンモニウムのモル比が1:0.2の比較例2は比

抵抗が低減していない。また、DTPAを添加していない比較例3は実施例1に比べて、比抵抗は同等であるにもかかわらず、火花電圧が48Vと極端に低く、本発明のDTPAの効果がわかる。

【0031】(実施例2) 次に、本発明の電解コンデンサ用電解液を用いた電解コンデンサの特性を示す。電解コンデンサは以下のようにして作成した。コンデンサ素子は陽極箔と、陰極箔をセパレータを介して巻回して形成する。陽極電極箔は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。陰極箔として、純度99.9%のアルミニウム箔をエッチングして拡面処理した箔を用いた。

【0032】上記のように構成したコンデンサ素子に、電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。この電解*

* 液を含浸したコンデンサ素子を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケースに収納し、外装ケースの開口端部に、ブチルゴム製の封口体を挿入し、さらに外装ケースの端部を絞り加工することによりアルミ電解コンデンサの封口を行う。

【0033】ここで用いる電解液の組成と、その比抵抗と火花電圧を(表2)に示す。組成は、部で示した。以上のように構成したアルミ電解コンデンサの高温寿命試験を行った。なお、比較例1として、(表1)の比較例10の電解液を用いた電解コンデンサの試験を行った。その結果を(表3)に示す。アルミ電解コンデンサの定格は、実施例3は50WV-220μF、比較例1は50WV-820μF、実施例4は16WV-1000μFである。試験条件は、105°C、定格電圧負荷である。

【0034】

【表2】

	水	EG	AAd	AFo	AAd:AFo (モル比)	DTPA	PNP	ZAP	比抵抗 (mΩ)	火花電圧 (V)
実施例3	50	33	9.3	6.5	1:2	1	1	2	18	185
実施例4	60	20	10.6	7.4	1:2	1	1	2	11	85

【0035】

※※【表3】

	初期特性			105°C-1000時間		
	Cap	tan δ	LC	ΔCap	tan δ	LC
実施例3	225	0.025	2.36	-2.9	0.033	2.39
実施例4	980	0.034	4.36	-10.1	0.036	3.41
比較例1	221	0.036	8.42	-2.8	0.041	2.31

【0036】(表2)からわかるように、実施例3、4の電解コンデンサ用電解液の比抵抗は11~18mΩと低く、火花電圧は8.5~18.5Vと高い値を示している。また、(表3)からわかるように、実施例3、実施例4の電解コンデンサの初期のtan δは低く、高温寿命試験後の特性を良好である。また、実施例3に比べて比較例1のtan δは高く、本発明の電解コンデンサ用電解液を用いた電解コンデンサは、従来にない16~50Vの耐電圧を有し、低インピーダンス特性を有する電解コンデンサであることがわかる。

【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明においては、水を主成分とする溶媒と溶質としてギ酸またはその塩とアジピン酸またはその塩を用い、アミノポリカルボン酸を添加した電解コンデンサ用電解液であって、アジピン酸またはその塩とギ酸またはその塩の含有量のモル比を1:0.5~1:2.5としているので、低比抵抗特性を有し、かつ火花電圧の高い電解コンデンサ用電解液を提供することができる。